

플라즈마 밀도와 기판의 기울임 정도에 따른 탄소나노튜브의 성장

Synthesis of CNTs with Plasma Density and Tilt Degree of Substrate

최은창¹, 김경욱¹, 홍병유^{1,a}

(Eun Chang Choi¹, Kyung Uk Kim¹, and Byungyou Hong^{1,a})

Abstract

We need to control the growth orientation of CNTs on a substrate for applications to various electric devices. Generally, the flow direction of feed gases and electric field between two electrode affect to growth orientations of CNTs. In this paper, we varied tilt degrees (0°, 20°, 35°, 50°, 65°, 90°) of substrates on a cathode and DC bias voltages (0, 500, 700 V) applied between two electrodes in order to change growth orientations of CNTs. We confirmed that tilt degrees of the substrate and variation of DC bias voltages affected to the shape and orientation of the grown CNTs on the substrate.

Key Words : Carbon nanotubes, The orientation of CNT, DC bias, Gas flow direction

1. 서 론

나노 소재들 중 가장 주목을 받고 있는 재료중의 하나인 탄소나노튜브 (carbon nanotubes; CNTs)는 높은 기계적 강도, 큰 aspect ratio, 뛰어난 전기 전도도, 열적 화학적 안정성 등 특유의 성질을 가지고 있어서 다양한 산업분야에서 연구가 진행되고 있으며, 탄소나노튜브의 성장된 방향성에 따라서 응용 되는 분야가 다양하다. 기판에 수직인 방향으로 성장된 탄소나노튜브의 경우에는 FED의 emission tip[1]이나 ULSI의 via[2]로 응용될 수 있으며, 기판에 수평인 방향으로 성장된 경우에는 FET소자[3] 또는 바이오센서[4]로 응용될 수 있다. 이와 같이 탄소나노튜브를 여러 분야에 응용하는데 있어서 성장 방향성의 조절이 중요하다는 것을 알 수 있다. 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition)법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 경우에 탄화수소 가스를 기판에 수평 또는 수직하게 흐르게 함으로써 수평하거나 수직인 방

향으로 탄소나노튜브를 성장 시킬 수 있으며, 전기장을 이용하여 성장 방향성을 향상 시켰다[5].

본 연구에서는 탄소나노튜브의 성장 방향성 및 성장된 형태 등을 알아보기 위해서 기판을 다양한 각도로 기울이고, 플라즈마 밀도를 변화시키기 위해서 DC bias의 크기를 달리하여 실험을 진행하였다. 합성되어진 탄소나노튜브는 전계 방출 주사현미경(FE-SEM)을 사용하여 성장 방향성 및 특성을 확인하였다.

2. 실험

본 실험에서는 먼저 Si wafer를 TCE, Acetone, Methanol, D.I(deionized) water를 사용하여 각 용액에서 10분씩 초음파 세척을 한 후, 마지막으로 불산(HF) 처리를 45초 동안 하여 웨이퍼 세척을 하였다. 세척이 끝난 Si wafer위에 magnetron sputtering 시스템을 이용하여 Ni를 40 nm의 두께로 증착하였고, Ni층과 기판 사이의 접착특성을 좋게 하기 위해서 웨이퍼와 Ni층 사이에 Ti를 20 nm로 증착하였다.

DC bias에 따른 플라즈마 파워의 변화와 기판의 기울임 정도에 따른 아세틸렌(C₂H₂) 가스 flow 방향의 변화를 통한 탄소나노튜브의 성장 특성과

1. 성균관대학교 정보통신공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

a. Corresponding Author : byhong@skku.edu

접수일자 : 2009. 4. 13

1차 심사 : 2009. 5. 20

심사완료 : 2009. 6. 22

표 1. 탄소나노튜브의 성장 조건.

Table 1. Synthesis condition of carbon nanotubes using hot-filament PECVD method.

Parameter	Condition
Base pressure	8 mTorr
Working pressure	1.25 Torr
Pre-treatment condition	10 min, NH ₃ (126 sccm)
Grow condition	20 min, NH ₃ (126 sccm), C ₂ H ₂ (47 sccm)
Growth Temp.	650 °C
DC bias voltage	0, 500, 700 V
Tilting angle	0°, 20°, 35°, 50°, 65°, 90°

성장 방향성을 알아보기 위해서, 촉매 층 증착이 끝난 후에 HF-PECVD 장치를 이용하여 0, 500, 700 V로 DC bias를 달리하여 탄소나노튜브를 성장 시켰다. 또한, 두 세라믹의 거리를 조정하여 기판의 기울기를 0°, 20°, 35°, 50°, 65°, 90°로 변화시켜 탄소나노튜브를 성장 시켰다. HF-PECVD 방법을 이용한 탄소나노튜브의 자세한 성장조건은 위의 표 1과 같다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 기판을 전극으로부터 0, 50도로 기울인 상태에서 일정한 온도 650 °C에서 DC bias 700 V로 20분 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 이미지이다. 그림 1(a)에서는 기판을 기울이지 않았을 경우에는 앞에서처럼 탄소나노튜브가 균일한 직경으로 수직성장함을 보였고, 그림 1(b)는 기울어진 기판에 의해서 45도 정도 기울여진 탄소나노튜브가 성장됨을 보인다. 이는, 탄소 플라즈마 가스가 두 전극 사이에 걸리는 DC bias 전압에 의해 발생되는 전기장 때문에 (-) 전극에 수직인 방향으로 떨어지게 된다. 이때 (-) 전극 위의 성장 기판이 일정한 각도로 기울어짐으로써 공급되는 탄소 가스의 방향이 변하기 때문에 나노튜브의 성장방향에 변화가 발생했다.

그림 2는 기판의 기울기를 0, 20, 35, 50도로 변화시켰을 때 성장된 탄소나노튜브의 기울기 변화를 나타낸 그래프이다. 기판의 기울기가 커짐에 따라서 기판으로부터 성장된 탄소나노튜브의 기울기도 커지는 것을 볼 수 있다. 기판의 기울기가 달라짐에

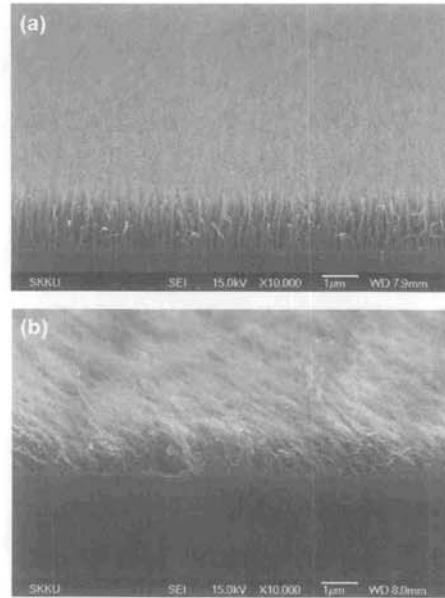


그림 1. 기울어진 기판 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 이미지.

(a) 기울인 각도: 0°, (b) 기울인 각도: 50°

Fig. 1. FESEM images of CNTs synthesized on the tilted substrate.

(a) tilt degrees: 0°, (b) tilt degrees: 50°

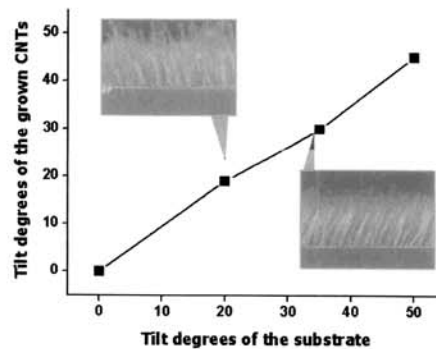


그림 2. 기판의 기울기 각도에 따른 성장된 탄소나노튜브의 기울기.

Fig. 2. According to various degrees of the tilted substrate, tilt degrees of CNTs grown on the substrate.

따라서 기판에 도달하는 분해된 탄소 가스의 흐름 방향이 달라지기 때문에 탄소나노튜브의 성장

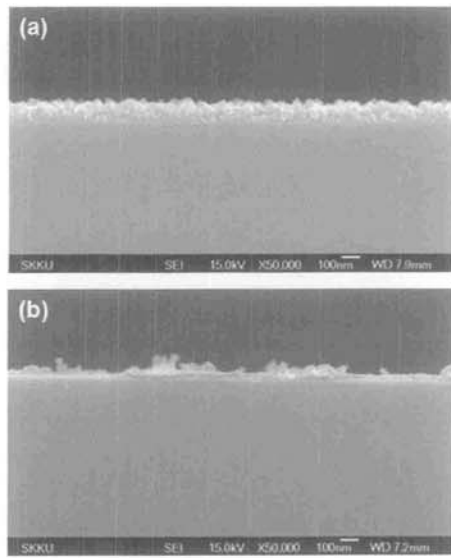


그림 3. 기울어진 기판 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 이미지.

(a) 기울인 각도: 65° , (b) 기울인 각도: 90°

Fig. 3. FESEM images of CNTs synthesized on the tilted substrate.

(a) tilt degrees: 65° , (b) tilt degrees: 90°

방향성도 달라졌다. 그림 3과 같이 기판의 기울기가 65° 이상이 되면 단위면적당 공급되는 탄소가스의 양이 줄어들고 기판 표면에서의 탄소가스의 확산이 어렵기 때문에 탄소나노튜브가 성장하지 못한 것으로 판단할 수 있다.

그림 4는 HF-PECVD를 이용하여 650°C 의 성장온도에서 DC bias를 0, 500, 700 V로 달리하여 성장시킨 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진이다. 그림 4(a)에서는 탄소나노튜브가 성장되지 않았고, 그림 4(b)에서는 탄소나노튜브가 성장은 되었으나, 직경과 길이가 불균일하게 분포하였다. 그림 4(c)에서는 직경이 거의 일정하고 길이는 $2\ \mu\text{m}$ 정도 자란 것을 확인 할 수 있다. DC bias 전압이 클수록 플라즈마 밀도가 커지는 것을 육안으로 확인할 수 있으며, 플라즈마 밀도가 커짐에 따라서 분해된 탄소 가스의 양이 많아지기 때문에 탄소나노튜브의 촉매 입자로 분해된 탄소가스가 원활하게 기판에 공급되어 탄소나노튜브가 잘 성장되었다.

또한, 그림 5에서와 같이 전극사이에 DC bias 전압이 걸린 경우 탄소나노튜브가 기판에 수직 방향으로 성장되지만 DC bias가 걸리지 않는 경우에는 수직성장이 되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

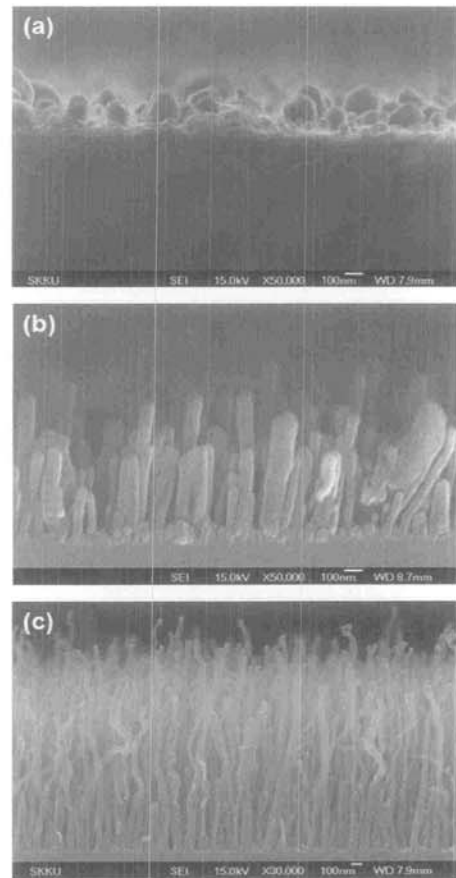


그림 4. DC bias에 따라 성장온도 650°C 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 이미지.

(a) DC bias of 0 V

(b) DC bias of 500 V

(c) DC bias of 700 V

Fig. 4. According to DC bias, FESEM images of CNTs grown at 650°C .

(a) DC bias of 0 V

(b) DC bias of 500 V

(c) DC bias of 700 V

이런 결과는 DC bias가 가해진 경우 두 전극사이에 electric field가 형성되어 탄소 양이온(분해된 탄소가스)이 (-)전극으로 흐르도록 유도하여 기판에 수직 방향으로 탄소나노튜브를 성장시키는 것을 알 수 있다[6]. DC bias 전압은 아세틸렌 (C_2H_2)이 더욱 잘 분해 되도록 도와주고, 기판에 수직성장으로 성장하게 하는 중요한 요소임을 확인할 수 있다.

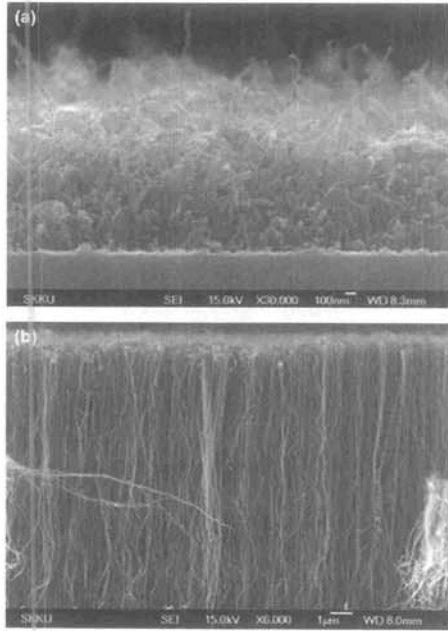


그림 5. DC bias에 따라 성장온도 700 °C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 이미지.
 (a) DC bias of 0 V (b) DC bias of 700 V
 Fig. 5. According to DC bias(plasma power), FESEM images of CNTs grown at 700 °C.
 (a) DC bias of 0 V (b) DC bias of 700 V

4. 결론

본 연구에서는 HF-PECVD system을 이용하여 탄소나노튜브의 성장 방향성 및 성장 형태 조절 연구를 진행 하였다. 기판을 전극으로부터 다양한 각도로 기울임으로써 기판으로 떨어지는 아세틸렌 gas 흐름의 방향을 변화시켰으며, 기판의 기울인 정도에 따라서 기판에 공급되는 분해된 탄소 가스의 방향이 달라짐으로써 탄소나노튜브의 성장 방향성이 달라지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, DC bias 전압의 변화는 플라즈마 밀도를 변화시키는 요인이 되기 때문에 기판에 분해된 탄소 가스의 공급에 영향을 주게 되어 탄소나노튜브 성장에 주된 요인임을 확인하였다. 또한 분해된 탄소 가스(탄소 양이온)가 (-)전극에 수직인 방향으로 떨어

지게 함으로써 탄소나노튜브가 기판에 수직인 방향으로 성장하는 것을 유도되어지는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) grant and funded by the Korea government (MOST); No. R01-2008-000-10690-0, the Brain Korea 21.

참고 문헌

- [1] J. E. Junga, Y. W. Jin, J. H. Choi, Y. J. Park, T. Y. Ko, D. S. Chung, J. W. Kim, J. E. Jang, S. N. Cha, W. K. Yi, S. H. Cho, M. J. Yoon, C. G. Lee, J. H. You, N. S. Lee, J. B. Yoo, and J. M. Kim, "Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays", *Physica B*, Vol. 323, p. 71, 2001.
- [2] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhol, M. Liebau, and E. Unger, "Carbon nanotubes in interconnect applications", *Microelectronic Engineering*, Vol. 64, p. 399, 2002.
- [3] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", *Applied Physics Letter*, Vol. 73, No. 17, p. 2447, 1998.
- [4] S. Sotiropoulou and N. A. Chaniotakis,, "Carbon nanotube array-based biosensor", *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 375, p. 103, 2003.
- [5] S. Dittmer, "Electric field aligned growth of single-waled carbon nanotubes", *Current Applied Physics.*, Vol. 4, p. 595, 2004.
- [6] N. R. Franklin and H. Dai, "An enhanced CVD approach to extensive nanotube networks with directionality", *Adv. Mater.*, Vol. 12, p. 890, 2000.